

에어로졸 마이크로반응기에 의한 Titanium Tetraisopropoxide로부터 TiO_2 나노입자 제조

최재길 · 박균영[†]

공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2005년 2월 18일 접수, 2005년 7월 12일)

Preparation of TiO_2 Nanoparticles from Titanium Tetraisopropoxide Using an Aerosol Microreactor

Jae Gil Choi and Kyun Young Park[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 18 February 2005; accepted 12 July 2005)

요 약

1 μl 정도의 미량 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 주사기를 사용하여 1 cc 부피의 증발관에 주입하여 기화시킨 후 질소에 의해 직경 4 mm, 길이 35 cm의 관형 에어로졸반응기로 운반하여 열분해 시킴으로써 30-300 nm 크기의 TiO_2 나노입자를 제조하였으며, 반응온도 및 TTIP 증기 농도가 생성된 TiO_2 입자의 형상, 크기, 결정성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 전구체 증기 농도 1 mol%에서 반응온도를 300, 500, 700 °C로 변화시킨 결과 반응온도가 증가함에 따라 응집체를 구성하고 있는 1차 입자 크기가 감소하였고, 700 °C에서는 입자 크기분포가 bimodal 형태를 나타내었다. 반응온도를 700 °C로 유지하고 전구체 증기 농도를 1, 3.5, 7 mol%로 변화시킨 결과 전구체 증기 농도 3.5 mol% 이상에서는 1 mol%에서 관찰되었던 bimodal 분포가 사라지고 응집체 내 1차 입자들의 개수가 상대적으로 많이 증가하였다. 반응온도 및 전구체 농도가 입자의 형상, 크기분포에 미치는 이와 같은 영향들을 이전의 연구결과들과 함께 비교 분석하였다.

Abstract – TiO_2 particles, 30-300 nm in diameter, were prepared by thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide (TTIP) using an aerosol microreactor, by which about 1 μl of the liquid precursor is injected into an evaporator, 1 cc in volume, and vaporized precursor is then transported by nitrogen as a bolus to a tubular reactor 4 mm in diameter and 35 cm in length. Investigated were the effects of the reactor temperature and the concentration of TTIP vapor on the morphology, particle size distribution and crystalline structure of produced TiO_2 particles. With TTIP vapor concentration kept constant at 1 mol%, the reactor temperature was varied from 300 to 500 and 700 °C. The primary particle size decreased with increasing the temperature, and the size distributions were mono-modal at 300 and 500 °C, but bi-modal at 700 °C. The TTIP vapor concentration was increased from 1 to 3.5 and 7 mol%, holding the reactor temperature at 700 °C. The bi-modal distribution seen at the concentration of 1 mol% disappeared and the number of particles composing an agglomerate increased at the higher concentrations. These effects of the reactor temperature and the precursor concentration were discussed in comparison with experimental results reported earlier.

Key words: Titanium, Tetraisopropoxide, Microreactor, Titania, Decomposition

1. 서 론

나노입자(nanoparticle)란 1-100 nm 크기의 입자를 지칭한다. 나노입자는 부피에 비해 표면적이 매우 크며, 미크론 크기의 입자들에서 볼 수 없었던 특이한 물리화학적 성질을 나타내는 것으로 알려졌다. 이러한 특성을 이용하여 고성능 자성재료, 도전도료, 소결

촉진제, 광촉매, 연속촉매, 고감도 센서재료, 자외선 차폐재료, 페인트 첨가제 등에 이미 일부 응용되고 있으며, 새로운 용도개발 연구가 활발하게 진행되고 있다.

나노입자 제조방법에는 고상법, 액상법, 기상법이 있다. 고상법에는 기계적 분쇄법이 있고, 액상법에는 졸-겔(sol-gel)법, 마이크로에멀전법, 수열합성법, 기상법에는 기상반응법, 증발-응축법이 있다. 각각의 제조방법은 장단점을 모두 가지고 있기 때문에 절대적인 우열을 가릴 수는 없고, 경우에 따라 적절한 제조 방법이 선택되어야

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kypark@kongju.ac.kr

할 것이다. 기상반응법에서는 기상의 반응물질(precursor)이 관형(tubular)반응기에 도입되어 열분해 또는 화학반응에 의해 입자들이 생성된 후 반응기 내를 흐르는 기체에 부유되어 입자포집 장치로 운반된다. 기류에 미세입자들이 부유되어 있기 때문에 기상반응법에 의한 입자 제조공정을 에어로졸(aerosol)공정이라고도 부른다. 기상반응법에 의해 제조되는 나노 무기 입자의 대표적인 예는 이산화티타늄(TiO_2), 폼드실리카(fumed SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등의 금속 산화물과 철, 코발트, 니켈, 텅스텐 등의 금속을 들 수 있다. 이러한 금속 산화물 및 금속의 나노입자 분말은 화학공업 원료, 정밀공업 원료, 신금속 소재로서 앞으로 그 수요가 크게 늘어날 것으로 생각된다[1].

현재까지 수행된 기상반응법에 의한 나노입자 제조 연구에서는 직경 1-3 cm, 길이 30-90 cm의 관형반응기가 사용되었으며 반응물질인 전구체가 반응기 내로 연속적으로 공급되었고, 반응에 필요한 에너지 공급원으로 전기로, 화염, 플라즈마, 레이저 등이 사용되었다[2]. 전구체의 공급은 대부분 운반가스를 액상의 전구체가 들어 있는 병 속으로 불어 넣어 전구체가 자체 증기압에 의해 운반가스 속으로 증발되도록 하는 방법(bubbling method)을 사용하였다. 이와 같은 전구체 증발 방법은 전구체의 양이 충분하지 못할 경우에는 적용할 수 없고, 1회 실험에 걸리는 시간이 비교적 길다. Park 등[3]은 1회 실험에 소용되는 전구체의 양이 1 μL 정도로 소량이고, 1분 이내에 1회 실험을 완료할 수 있는 마이크로반응기를 개발하고, TTIP(titanium tetraisopropoxide)의 열분해에 의한 TiO_2 나노입자 제조에 적용한 바 있다. Fig. 1에 Park 등의 마이크로반응기 개념도를 나타내었다. 부피가 1 cm^3 인 증발기에 1 μL 의 전구체를 주입하고, 증발이 완료되면 증발관 양끝의 밸브를 동시에 열어 반응관으로 이송시켰다. 생성된 입자들은 반응관 출구에서 열영동에 의해 TEM(transmission electron microscopy) grid에 곧바로 퇴적시키는 샘플링 방법을 사용하였다. 반응기 크기로 보면 기존의 반응기에 비해 작기는 하나 마이크로반응기라고 할 수 없으나 사용되는 전구체 양이 미크론 scale이기 때문에 마이크로반응기로 명명되었다.

위의 마이크로반응기를 사용하면 주어진 시간 내에 많은 양의 변수변화 실험이 가능하기 때문에 나노입자 제조와 관련된 대규모 데이터베이스 구축이 가능하다. 이러한 데이터베이스는 나노입자 신소재 개발에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각한다. 나노입자 신소재 개발에는 신약 개발과 같이 데이터 screening과 시행착오가 필요하며, 따라서 소량의 샘플로 짧은 시간 내에 실험을 마칠 수 있는 반응기 개발이 필요할 것으로 판단된다. 기존 반응기는 전구체가 연속적으로 주입되는데 반해 본 연구에서는 전구체가 수 초 동안 펄스(pulse)의 형태로 주입되는 것이 특징이다. 따라서 전구체의

양이 소량만 필요하며, 이에 따라 생성물의 양도 소량이라 환경오염 예방 측면에서도 장점을 지니고 있다.

Park 등[3]의 마이크로반응기에서는 전구체를 주사기로 증발관에 찔러 넣는 과정에서 전구체와 공기와의 접촉을 차단하지 못했으며, 주사기에 의해 증발관에 주입된 전구체가 언제 증발이 완료되는지 알아볼 수 있는 방법이 강구되어 있지 않았다. 기상 반응에 의한 나노입자의 제조에 사용되는 전구체는 공기 중의 수분과 반응하는 것이 상당수 있으며, 따라서 전구체를 시료병으로부터 채취하여 마이크로반응기 증발관으로 주사하는 과정에서 공기에 노출되지 않도록 적절한 방안이 강구되는 것이 필요할 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 전구체를 증발관으로 주입 시 공기와 차단된 상태로 이루어지며, 증발관에 주입된 후 증발에 의해 초래되는 증발관 내부 압력 상승을 증발관에 설치된 소형 압력센서를 이용해 측정하여 전구체 증발완료 시점을 알아볼 수 있도록 하였다. 본 마이크로반응기는 다양한 나노분말 제조에 활용될 수 있으나, 기존 연구결과들[4-6]과의 비교를 위해 TTIP 열분해에 의한 TiO_2 나노입자 제조에 적용하여 반응온도 및 전구체 농도가 생성된 입자의 형상, 크기 분포, 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 반응관 내 체류시간은 0.7초로 일정하게 유지하였다. TTIP 열분해에 의한 TiO_2 나노입자 제조 시 수 초 정도의 반응관 체류시간 정도에서는 입자크기에 미치는 반응관 체류시간의 영향이 미미하다는 연구결과가 보고된 바 있다[3, 4]. 본 연구에서는 반응관 체류시간 대신 증발관에서 TTIP가 증발된 후 반응관에 이동되기 전에 머무르는 증발관 체류시간을 변화시켜 보았다. 그 이유는 낮은 온도이지만 증발관에 머무르는 동안 TTIP 증기에 약간의 화학적 변화가 일어나 반응관으로 도입시 핵생성에 영향을 미침으로써 입자크기, 형상에 영향을 줄 수 있지 않을까 하는 생각에서였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에서 사용된 마이크로반응기는 시료가스 주입 부분, 전구체 증발 부분, 반응 부분, 입자포집 부분으로 나누어져 있다. Fig. 2에 마이크로반응기의 전체적인 개략도를 나타내었다.

시료가스 주입부분은 가스청정장치, 가스유량계, 항온조로 구성되어 있다. 전구체 증기의 운반가스로는 질소를 사용하였으며, 질소 내 미량 존재하는 수분을 제거하기 위해 molecular sieve가 내장되어 있는 gas purifier(Hammond Drierite Co.)를 통과시켰다. 운반가

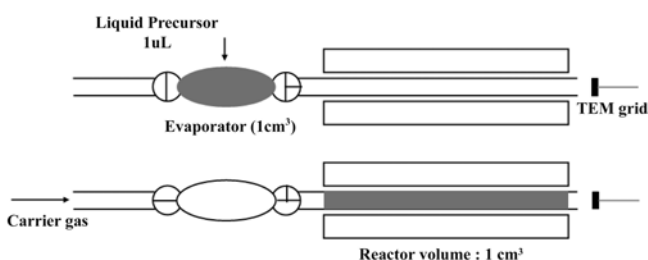


Fig. 1. First microreactor for nanopowders by gas phase reaction. The dark area indicates TTIP vapor.

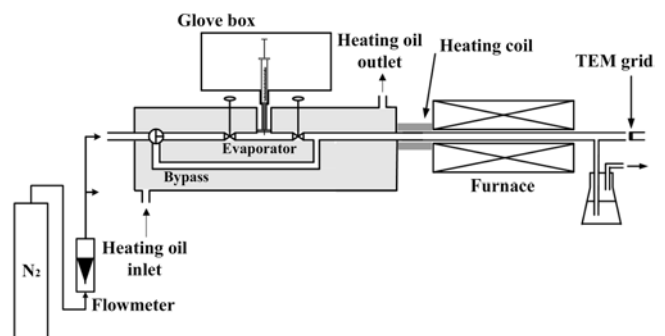


Fig. 2. Schematic drawing of nanoparticle microreactor system.

스 유량의 측정에는 0-500 ml/min 유량 범위의 rotameter를 사용하였다. 전구체 증발 부분은 glove box, 증발기, heating oil 순환기, 열전대, 소형 압력 센서 등으로 구성되어 있다. Glove box와 증발기의 재질은 stainless steel이며, 증발기의 길이는 5 cm이고, 내경은 0.5 cm이다. 증발기 양 끝에는 동시에 개폐할 수 있는 밸브를 설치하였다. 전구체를 주사기를 사용하여 septum을 통해 증발기에 주입한 후 증발하는 동안 운반가스는 증발관 우회통로를 통해 반응관으로 흐르도록 하였다. 증발기는 열매체 공급기(JEIO TECH, Model HTC-30D)로부터 순환되는 heating oil에 의해 가열된다. 증발기에는 K형 열전대와 소형 압력센서(Entran, Model EPXT-V02-5B)가 설치되어 있어 증발하는 동안 증발에 따른 압력변화를 실시간으로 알아볼 수 있도록 하였다. 반응관의 재질은 석영이며, 전구체가 이동 중 응축되지 않도록 하기 위하여 증발기 출구와 반응관 입구의 연결통로를 열선으로 감아 160 °C로 유지시켰다. 반응관의 길이는 35 cm이며, 내경은 4 mm, 외경은 5 mm이다. 반응관은 전기로(LINDBERG/BLUE Model TF55035C)에 의해 가열되며 등온 구간은 반응기 입구로부터 13-25 cm 구간이다. 생성된 입자의 포집을 위해 직경 3 mm인 TEM grid (Electron Microscopy Sciences, Model CF200-Ni)를 사용하였다. 1/8 인치 스테인리스 튜브의 끝에 고무자석을 붙이고 자성이 있는 TEM 니켈 grid를 부착시켜 반응기 출구에 위치시켜 열영동에 의해 입자가 TEM grid의 탄소막에 퇴적되도록 하였다. 반응기 출구 가스는 증류수 세척병을 통과한 후 대기로 방출되었다.

2-2. 실험방법

먼저, 질소(99.999%)로 증발관과 반응관을 purge 시키면서 glove box를 진공펌프 작동과 질소 채우기를 5회 이상 반복하여 수분이 거의 존재하지 않도록 한다. 열매체 공급기의 온도가 설정온도에 도달하면 증발기 양쪽 밸브를 닫고 질소가 우회통로를 통해 흐르도록 한다. 다음, 미리 glove box 안에 넣어두었던 주사기(Hewlett Packard, Model HP9301-0246)를 이용하여 시료 병으로부터 TTIP(Aldrich, 99.999%)를 채취하여 증발기에 주입한다. 증발기에 설치된 압력센서를 통하여 증발에 따른 증발관 내 압력 상승을 실시간으로 측정한다. 증발관의 압력이 더 이상 상승하지 않으면 TTIP 증발이 완료된 것을 나타내므로 주사기를 증발관 밖으로 꺼낸 다음 운반가스가 증발관을 통과하도록 증발기 밸브를 연다. 기화된 TTIP는 운반가스에 의해 반응관으로 이동되어 반응관을 통과하면서 열분해 된다. 열분해에 의해 생성된 TiO_2 입자들은 반응기 출구에 설치되어 있는 TEM grid 위에 열영동 현상에 의해 포집된다. TEM image로부터

300여 개의 입자를 선택하여 Image-pro(MediaCybernetics, Image-pro plus 4.0)를 사용하여 입자의 개수 평균크기, 크기분포를 결정하였다.

실험 변수로는 반응온도, 전구체의 농도, 전구체의 증발기 체류시간을 선택하였다. 반응온도를 증가시켜야 할 경우, 반응 온도에 따른 가스 부피 팽창에 의해 체류시간이 감소하는 것을 보상하기 위해 운반가스의 양을 줄였다. 전구체의 농도는 주사기로 주입하는 전구체의 양을 조절함으로써 변화시켰고, 전구체의 증발기 체류시간은 TTIP 주입 후 5, 30, 120초로 변화시켰다. Table 1에 실험조건들을 정리하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 전구체를 주입한 후 증발관에서의 압력 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3을 보면 전구체 주입 직후 주사기 비늘 부피에 해당하는 만큼의 압력상승이 순간적으로 관찰되었으며, 이후 전구체 증발에 따른 압력상승을 볼 수 있었다. 압력은 초기 3초 동안 급격히 상승하고 3초부터 5초까지 상승하는 속도가 둔화하며 5초 후에는 거의 압력이 일정해지는 것으로 보아 전구체 증발이 5초 이내에 완료되는 것으로 생각되었다. 반응온도에 따른 반응관의 축 방향 온도 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 반응관의 길이 35 cm 중 대략 15 cm 구간에서 거의 등온을 유지하였다. 반응관 전체에 걸쳐 등온이 유지되는 것이 바람직하나, 실제로는 전기로의 양쪽 끝에서의 열손실로 인해 온도가 떨어지는 것은 피할 수가 없었다. 전구체가 증발관에서 반응관으로 이동되는 부분 (-15~0 cm)의 온도가 160 °C 이상으로 유지됨으로써 전구체 증기의 응축을 효과적으로 방지할 수 있었음을 확인하였다.

3-1. 반응온도가 입자 크기와 형상에 미치는 영향

TTIP 열분해는 250 °C 이상에서 시작되는 것으로 보고되었으며 [7, 8], Yoon 등[6]은 반응온도 500-600 °C에서 TTIP 분해율이 95% 이상인 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 사용되는 시료의 양이 워낙 적기 때문에 반응온도에 따른 분해율은 측정하지 못하였다. 생성된 TiO_2 입자의 크기에 미치는 반응온도의 영향을 알아보기 위해

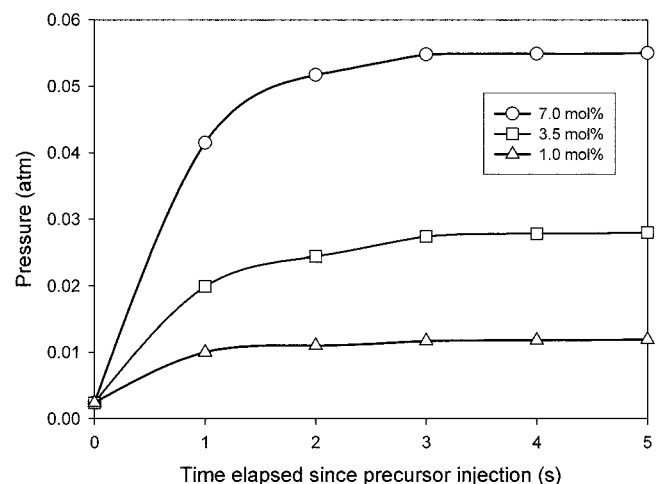


Fig. 3. Evaporator pressure with time for various TTIP concentrations.

Table 1. Experimental conditions for TTIP decomposition

Reactor temperature (°C)	300	500	700
Flow rate of carrier gas (ml/min)*	168	124	100
Evaporator temperature (°C)		150	
Residence time (s)	Evaporator	5-120	
	Reactor	0.7	
TTIP concentration (mol %)		1.0 - 7.0	
Operating pressure (atm)		1.0	
Evaporator volume (cm ³)		1.0	
Reactor tube	quartz	4 mm I.D.×35 cm length	

*All gas flow rates are based on 1 atm and 25 °C

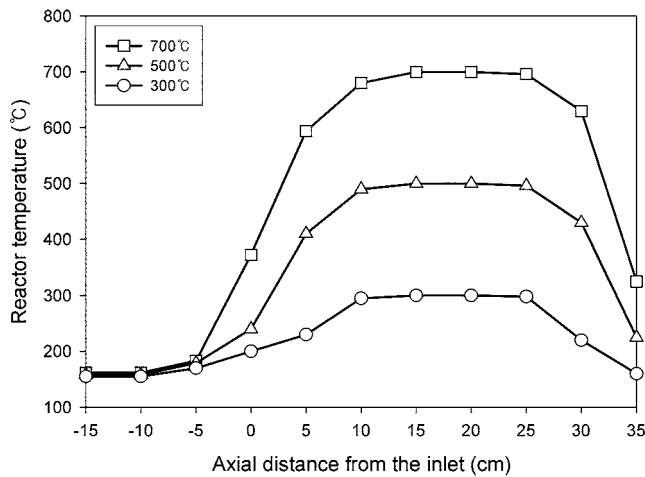
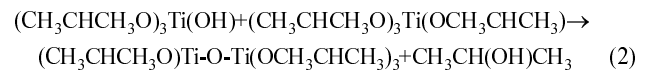
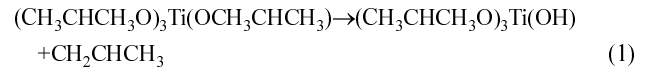


Fig. 4. Axial temperature profiles in the reactor at various reactor set temperatures.

반응온도를 300-700 °C 범위에서 변화시켰다. 전구체의 농도는 7 mol%, 증발기 온도는 150 °C, TTIP 주입 후 반응관으로 이동시키기 전까지 증발관에 머무르는 체류시간은 30초, 반응관내 체류시간을 0.7초로 유지하였다. Fig. 5에 반응온도에 따른 생성 TiO_2 의 입자의 TEM 영상을 나타내었다. 300 °C에서 생성된 입자는 입자의 형상이 뚜렷하지 않고, 입자의 중심에서 가장자리로 갈수록 영상이 점점 흐릿해지는 것으로 관찰되었다. 500 °C에서는 입자 주변의 흐릿한 영상이 사라지고 경계가 뚜렷해 졌으며 입자의 크기는 줄어들었고 300 °C에서는 볼 수 없었던 결정성 회절패턴이 나타났다. 700 °C에서는 결정성이 보다 향상되었으며, 500 °C에서 보였던 입자들의 크기가 더욱 감소하였고, 미세한 다수의 1차 입자들로 구성된 사슬 모양의 기다란 새로운 형태의 응집체가 생성되었다. 700 °C에서 생성된 입자들의 결정성 패턴을 분석한 결과 루틸과 아나타제의 혼합형이었다.

반응온도 증가에 따라 1차 입자의 크기가 감소하는 것은 이전의

연구자들의 결과와 일치하였다[3, 4]. 그러나 이전의 연구에서는 300 °C에서 관찰된 입자 주변의 흐릿한 영상과 온도가 증가함에 따라 흐릿한 영상이 사라지고 입자의 경계가 뚜렷해진 점에 관한 적절한 설명이 이루어진 바가 없다. 300 °C에서 관찰된 입자 주변의 흐릿한 영상은 아마도 완전히 열분해 되지 않은 고분자 형태의 중간생성물의 존재에서 비롯된 것이 아닌가 사료된다. TTIP의 전체 반응식은 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 = \text{TiO}_2 + 4\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ 로 표시되나, 실제 반응 메커니즘은 다음과 같이 식 (1)에 의한 β -hydride 제거와 식 (2)에 의한 고분자화에 의해 진행되는 것으로 제안된바 있다[3].



식 (2)에서 생성된 2량체가 식 (1)의 β -hydride 제거 과정을 거친 후 TTIP 단량체와 결합하여 3량체를 이루는 방식으로 분자량이 증가하며 동시에 탄소, 수소의 함량도 감소하여 완전 열분해가 되면 탄소, 수소가 모두 떨어져 나가고 TiO_2 로 되는 것으로 생각한다. 300 °C에서 관찰된 입자 주변의 흐릿한 영상은 아직 완전히 열분해 되지 않은 고분자물질의 존재에 기인한 것이며, 이러한 중간체의 밀도는 TiO_2 에 비해 작을 것으로 영상이 흐릿한 것으로 판단된다. 500 °C에서는 중간생성물의 고분자화가 훨씬 더 진행되어 밀도가 증가함으로써 입자의 경계가 뚜렷해지고 동시에 입자가 수축하여 입자 크기가 줄어들지 않았나 추정된다. 물론 반응온도의 증가에 의해 핵생성 속도가 증가하여 핵의 개수가 많아지고, 결과적으로 입자 1개당 질량이 작아져 입자 크기가 감소하는 효과도 있을 수 있으므로 500 °C에서 관찰된 입자크기의 감소가 전적으로 위의 중간생성물 고분자화에 의한 입자 수축에 기인한 것이라고는 할 수 없다고 판단된다.

700 °C에서 관찰된 미세한 1차 입자로 구성된 사슬모양 응집체는 핵생성 속도가 매우 빠른 곳에서 생성된 것으로 추측된다. 핵생성

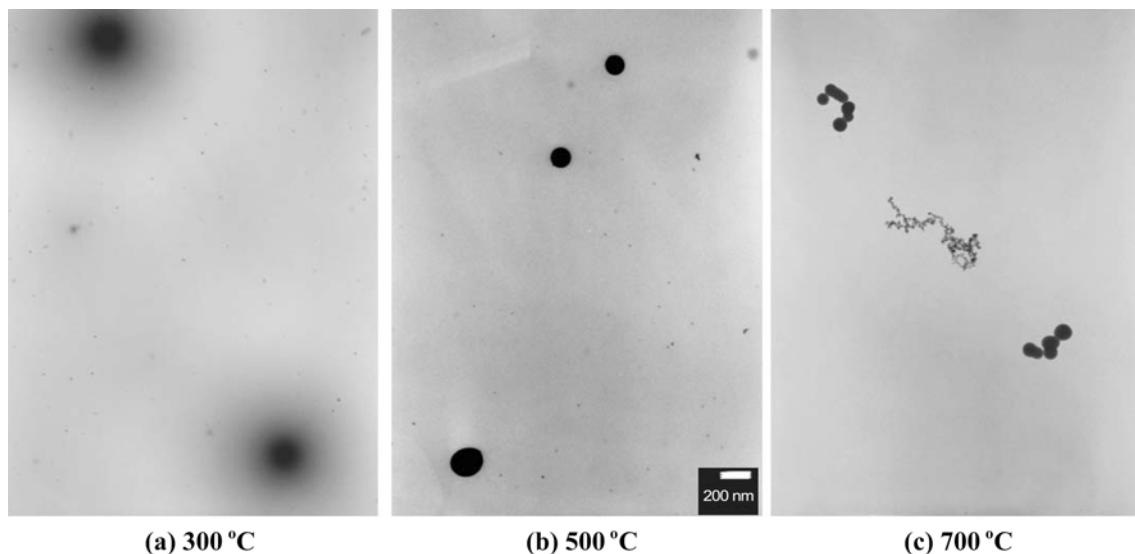


Fig. 5. Effect of reactor temperature on particle morphology (TTIP concentration: 1 mol%, evaporator residence time: 30 s, reactor residence time: 0.7 s).

속도가 빠를 경우 핵의 농도가 높기 때문에 입자성장에 기여하는 주변의 TTIP가 빨리 고갈되어 단위입자의 성장이 오래가지 못하기 때문에 입자크기가 작아지고, 입자의 농도가 상대적으로 높기 때문에 충돌에 의해 응집체가 형성될 확률이 높다. 만일 TTIP 전구체 증기가 증발관 온도 150 °C에서 순간적으로 반응관 온도 700 °C로 가열된다면 핵 생성이 순간적으로 빠르게 일어나 대부분의 입자가 미세한 입자로 구성된 응집체의 형상을 나타낼 것으로 생각된다. 그러나 실제로는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응온도가 반응관 입구로부터 10 cm 정도의 구간에 걸쳐 점진적으로 증가하기 때문에 이 구간에서도 낮은 속도이지만 핵생성이 이루어지고 표면반응, 응축에 의한 입자성장에 의해 단일 입자의 크기가 크고, 입자의 개수가 작은 응집체가 형성된 것으로 생각하며, 온도 상승 구간 내에서 미처 반응되지 못한 TTIP가 700 °C 근처에서 급격한 TiO_2 핵생성을 일으켜 미세한 입자들로 구성된 기다란 형태의 새로운 응집체를 생성시킨 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 본 연구와 Park 등[3], Kirkbir와 Komiyama[4] 연구

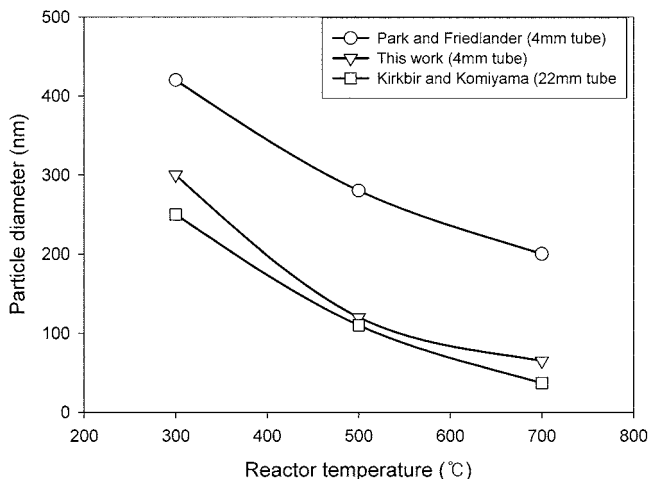


Fig. 6. Comparison of particle size between this and previous studies.

사이에 입자 크기의 반응온도 의존성을 비교 도시하였다. Park 등의 연구에서는 본 연구와 마찬가지로 마이크로반응기를 사용하여 전구체를 펄스 형태로 4 mm 반응관에 공급했으며, Kirkbir와 Komiyama의 연구에서는 bubbling법에 의해 전구체를 직경 22 mm의 반응관에 연속적으로 공급하였다. 3개의 연구결과가 모두 반응온도에 따라 입자크기가 감소하는 경향은 일치하였으나, 입자의 절대적 크기에는 본 연구결과와 Kirkbir와 Komiyama의 연구결과가 거의 비슷하였고, Park 등의 결과는 입자크기가 상대적으로 더 큰 것으로 나타났다. 본 마이크로 반응기의 연구결과가 현재 널리 사용되고 있는 bubbling법에 의한 연구결과와 유사한 것은 적은 양의 전구체를 사용하며 실험에 걸리는 시간이 매우 짧은 본 마이크로반응기가 많은 양의 전구체를 사용하고 실험시간이 상대적으로 긴 기존의 bubbling 법을 대체할 수 있다는 것을 의미하므로 매우 고무적인 일로 받아들여진다. 본 연구에서 사용된 반응기와 유사한 마이크로반응기를 사용한 Park 등의 실험결과가 오히려 본 연구결과와 차이를 보이고 있는데, 그 이유는 아마도 Park 등의 실험에서는 전구체를 증발관에 주입하는 과정에서 수분을 포함하고 있는 공기와의 접촉을 차단하지 못함으로써 결과적으로 TTIP의 일부가 공기 중 수분에 의해 수화되어 입자의 씨앗이 이미 증발관에서 만들어져 이후 반응관으로 도입되는 과정에서 입자 성장이 더욱 잘 진행되었기 때문으로 생각한다.

3-2. TTIP 농도가 입자 크기와 형상에 미치는 영향

운반가스 유량 100 ml/min, 반응관 온도 700 °C, 반응관 체류시간 0.7초, 증발기 내 체류시간 30초의 조건에서 전구체의 농도를 1.0-7.0 mol% 범위 내에서 변화시켰다. 전구체의 농도는 증발관에 주입하는 TTIP의 부피에 의해 조절하였다. 전구체 농도 1 mol%의 경우 증발관에 주입하는 TTIP의 부피는 0.1 μl , 7 mol%의 경우는 0.7 μl 이었다. Fig. 7에 전구체 농도 변화에 따른 생성 TiO_2 입자의 TEM 영상을 나타내었다. 전구체 농도 1 mol%에서는 이미 설명한 바와 같이 2 종류의 응집체가 존재하고, 농도가 3.5, 7 mol%로 증가함에 따라 1차입자의 크기가 상대적으로 큰 응집체는 사라지고 한 가지

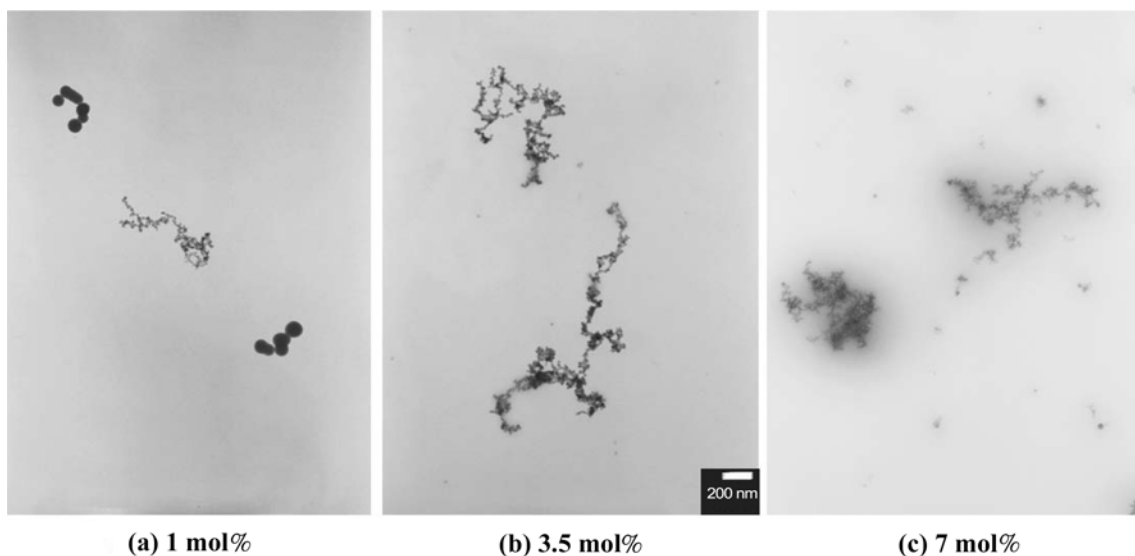


Fig. 7. Effect of TTIP concentration on particle morphology (reactor temperature: 700 °C, evaporator residence time: 30 s, reactor residence time: 0.7 s).

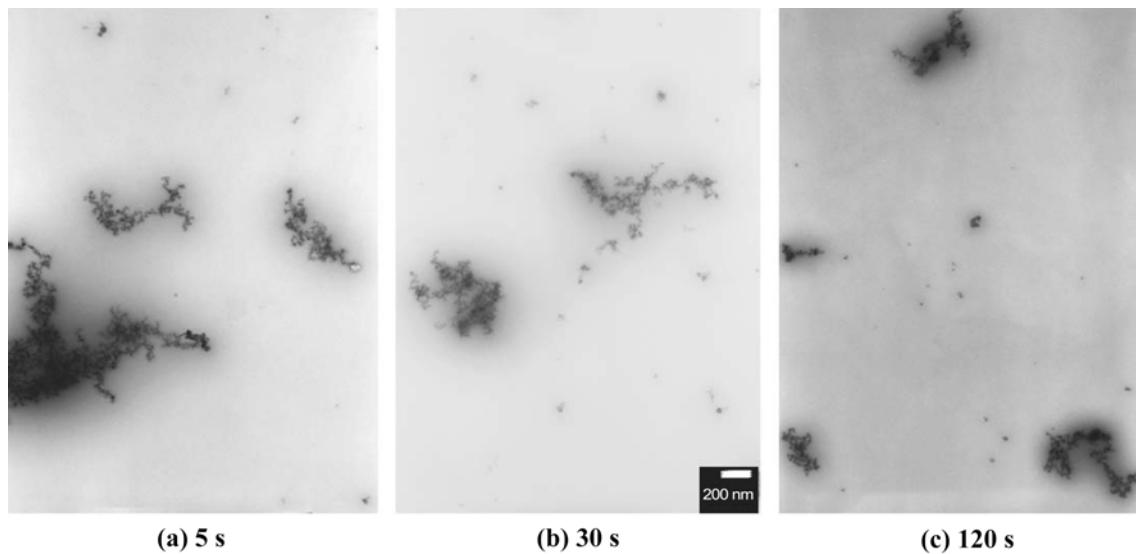


Fig. 8. Effect of evaporator residence time on particle morphology (TTIP concentration: 7 mol %, reactor temperature: 700 °C, reactor residence time: 0.7 s).

형태의 응집체만이 관찰되며, 1 mol%에 비해 응집체를 구성하고 있는 1차 입자의 개수가 증가하였음을 볼 수 있다. 전구체 농도가 증가함에 따라 응집체를 구성하는 1차 입자의 개수가 늘어나는 것은 자연스런 현상으로 생각되나, 커다란 1차입자로 구성된 응집체가 사라진 이유를 현재로서는 분명하게 알 수가 없다.

3-3. 증발관 내 전구체 체류시간의 영향

액체 전구체를 담고 있는 병 속으로 운반가스를 bubbling 시켜 전구체를 증발시키는 이전의 연구에서는 전구체 증기가 반응관에 도입되기 전에 일정시간 동안 머무르게 하는 것이 불가능하였으며, 따라서 이에 대한 실험결과 보고도 없다. 본 연구에서는 전구체 증발이 별도의 증발관에서 이루어짐으로 전구체 증발이 완료된 후 전구체 증기를 증발관 내에 일정시간 동안 머무르게 하는 것이 가능하다. 전구체 증발이 완료된 후 150 °C의 증발관 온도에서 일정시간 동안 머무르게 하는 기대 효과는 전구체에 미약하나마 어떤 화학적 변화를 야기시켜 이후 전구체 증기가 반응관으로 도입되었을 때 핵생성을 보다 용이하고, 균일하게 일어나도록 함으로써 입자크기가 비교적 균일하고 응집이 적은 입자가 만들어질 수 있지 않을까 하는 점이다.

증발관 내 전구체 체류시간을 5, 30, 120초로 변화시켰을 때 생성입자들의 TEM 영상을 Fig. 8에 나타내었다. 기타 반응조건은 반응온도 700 °C, 운반가스 유량 100 ml/min, 반응관 체류시간 0.7초로 일정하게 유지하였다. 그림에서 보는 바와 같이 입자의 형상이나 응집체를 구성하고 있는 1차 입자의 크기에 큰 변화가 나타나지 않았다. 응집체를 구성하고 있는 1차 입자들의 평균크기는 대략 30 nm, 1차 입자들의 크기 분포를 나타내는 기하 표준편차는 1.2 정도이었다. 이와 같이 질소를 분위기 가스로 사용했을 경우 증발관 내에서 120초 동안 머무르게 하여도 TTIP 증기에 의미 있는 화학적 변화는 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 산소를 분위기 가스로 사용했을 경우에는 전구체 증기의 증발관 체류시간이 생성된 TiO₂ 입자의 형상 및 크기에 상당한 영향을 주는 것으로 관찰된바 있다[9].

4. 결 론

마이크로반응기를 사용하여 1 µl 정도의 TTIP를 회분식 형태로 열분해한 결과 기존의 bubbling법에 의한 연속적 TTIP 열분해와 비교해서 생성 TiO₂ 입자의 형상, 크기 면에서 유사한 실험결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용된 마이크로반응기는 소요되는 전구체의 양이 훨씬 소량이고, 1회 실험에 걸리는 시간이 1분 정도로 짧은 점을 고려할 때 기존의 bubbling법을 대체하여, 많은 시행착오를 필요로 하는 새로운 나노분말 탐색 연구에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 반응온도가 300, 500 °C 일 때에는 한 가지 형태의 응집체만이 존재하였으나, 반응온도가 700 °C로 증가함에 따라 1차 입자의 크기가 훨씬 작고, 응집체를 구성하고 있는 입자의 개수가 늘어난 새로운 형태의 응집체가 생성되어 입자크기 분포가 bimodal 형태를 나타내었는데, 그 원인은 높은 온도에서의 급격한 핵생성 속도 증가에 기인한 것으로 생각된다. TEM 전자회절패턴 분석결과 반응온도 300 °C에서 생성된 TiO₂는 비정질이며 500 °C 이상에서는 루틸형과 아나타제의 혼합형이었다. 전구체 농도 증가에 따라 응집체를 구성하고 있는 1차 입자의 개수가 증가하였으며, 전구체 증기농도 1 mol%에서 관찰된 bimodal 형태의 입도분포는 증기농도가 3.5, 7 mol%로 증가하면서 mono-modal 형태로 전환되었는데 그 원인을 규명하기 위해서는 추가적 연구가 필요할 것으로 생각된다. 전구체 증기를 반응관으로 도입하기 전 증발관에서 머무르는 시간을 5, 30, 120초로 변화시켰으나, 입자의 형상, 크기에 미치는 영향은 감지할 수 없었다.

감 사

본 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며 (KRF-2002-041-D00158) 연구비를 지원하여 준 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, K. Y., "Synthesis by CVD and Application of Ultrafine Powders," *News & Information for Chemical Engineers*, **11**(5), 324-329(1993).
2. Pratsinis, S. E. and Kodas, T. T. in Willeke, K. and Baron, P. A.(Ed.), "Manufacturing of Materials by Aerosol Processes: Aerosol Measurement," John Wiley, U.S.A., 721-746(1993).
3. Park, K. Y., Ullmann, M., Suh, Y. J. and Friedlander, S. K., "Nanoparticle Microreactor: Application to Synthesis of Titania by Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Nanopart. Res.*, **3**(4), 309-319(2001).
4. Kirkbir, F. and Komiyama, H., "Formation and Growth Mechanism of Porous, Amorphous, and Fine Particles Prepared by Chemical Vapor Deposition. Titania from Titanium Tetraisopropoxide," *Canadian J. Chem. Eng.*, **65**(5), 759-766(1987).
5. Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., "Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors," *AIChE J.*, **32**(12), 2010-2019(1986).
6. Yoon, J. D., Park, K. Y. and Jang, H. D., "Comparison of Titania Particles Between Oxidation of Titanium Tetrachloride and Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide," *Aerosol Sci. Technol.*, **37**(8), 621-627(2003).
7. Fictorie, C. P., Evans, J. F. and Gladfelter, W. L., "Kinetic and Mechanistic Study of the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide Thin Films Using Tetra-(isopropoxy)-Titanium(IV)," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**(4), 1108-1113(1994).
8. Komiyama, H., Kanai, T. and Inoue, H., "Preparation of Porous, Amorphous, and Ultrafine TiO₂ Particles by Chemical Vapor Deposition," *Chem. Lett.*, **13**(12), 1283-1286(1984).
9. Choi, J. G., "Development of a Microreactor for Synthesis of Nanoparticles by Aerosol Process: Application to Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide," Master Thesis, Kongju National University(2005).